

日本国特許庁 #2
JAPAN PATENT OFFICE

JC821 U.S. PTO

09/965273



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月29日

出願番号

Application Number:

特願2000-301401

出願人

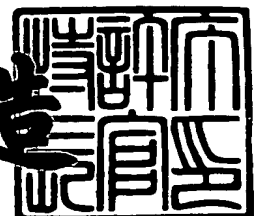
Applicant(s):

ソニー株式会社

2001年 8月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3072167

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000691602

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 細谷 守

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 高橋 公雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 福嶋 弦

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質の製造方法及び非水電解質電池の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 Li_xFePO_4 (ただし、 $0 < x \leq 1$ である。) で表される化合物の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加し、

上記 Li_xFePO_4 の合成原料として、 Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、 n は水和数である。) とを用い、

上記焼成の時点において、焼成雰囲気中の酸素濃度を 1 0 1 2 p p m (体積) 以下とすること

を特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項 2】 正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、

上記正極活物質を製造する際に、一般式 Li_xFePO_4 (ただし、 $0 < x \leq 1$ である。) で表される化合物の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加し、

上記 Li_xFePO_4 の合成原料として、 Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、 n は水和数である。) とを用い、

上記焼成の時点において、焼成雰囲気中の酸素濃度を 1 0 1 2 p p m (体積) 以下とすること

を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項 3】 上記非水電解質が、液系電解質であること

を特徴とする請求項 2 記載の非水電解質電池の製造方法。

【請求項 4】 上記非水電解質が、ポリマー電解質であること

を特徴とする請求項 2 記載の非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムを可逆的にドーブ及び脱ドーブ可能な正極活物質の製造方法及びこの正極活物質を用いた非水電解質電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電源として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、非水電解質二次電池等が知られている。

【0003】

上記のような二次電池の中でも特に、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウムイオン二次電池は、少なくともリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

【0004】

ここで、負極活物質としては、一般に金属リチウム、 Li-Al 合金等のリチウム合金、ポリアセチレンやポリピロール等のリチウムをドーブした導電性高分子、リチウムイオンを結晶中に取り込んだ層間化合物や炭素材料等が用いられている。また、電解液としては、非プロトン性有機溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液が用いられている。

【0005】

一方、正極活物質には、金属酸化物、金属硫化物、或いはポリマーが用いられ、例えば TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等が知られている。これらの材料を用いた非水電解質二次電池の放電反応は、負極においてリチウムイオンが電解液中に溶出し、正極では正極活物質の層間にリチウムイオンがインターカレーションすることによって進行する。逆に、充電する場合には、上記の逆反応が進行し、正極においては、リチウムがインターカレーションする。すなわち、負極からのリチウムイオンが正極活物質に出入りする反応を繰り返すことによって充放電を繰り返すことができる。

【0006】

現在、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、高エネルギー密度、高電圧を有すること等から、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等が用いられている。しかし、これらの正極活物質は、クラーク数の低い金属元素をその組成中に有しているため、コストが高くつく他、安定供給が難しいという問題がある。また、これらの正極活物質は、毒性も比較的高く、環境に与える影響も大きいことから、これらに代わる新規正極活物質が求められている。

【0007】

これに対し、オリビン構造を有する LiFePO_4 をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いることが提案されている。 LiFePO_4 は、体積密度が 3.6 g/cm^3 と大きく、 3.4 V の高電位を発生し、理論容量も 170 mAh/g と大きい。また、 LiFePO_4 は、初期状態で、電気化学的に脱ドーブ可能な Li を、 Fe 原子1個당りに1個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。しかも LiFePO_4 は、資源的に豊富で安価な材料である鉄をその組成中に有しているため、上述の LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等と比較して低コストであり、また、毒性も低いいため環境に与える影響も小さい。

【0008】

しかしながら、 LiFePO_4 の電子伝導率は低いため、 LiFePO_4 を正極活物質として用いた場合、電池の内部抵抗が増大することがある。その結果、電池の内部抵抗の増大に起因して電池の閉回路時の分極電位が大きくなり、電池容量が減少してしまうという問題がある。また、 LiFePO_4 の真密度は従来の正極材料と比較して低いため、 LiFePO_4 を正極活物質として用いた場合、活物質充填率を十分に高めることができず、電池のエネルギー密度を十分に高めることができないという問題がある。

【0009】

そこで、 LiFePO_4 よりも電子伝導性に優れる正極活物質として、オリビン構造を有し、一般式 Li_xFePO_4 （ただし、 $0 < x \leq 1$ である。）で表される化合物と炭素材料との複合体（以下、 LiFePO_4 炭素複合体と称する。）

を正極活物質として使用することが提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

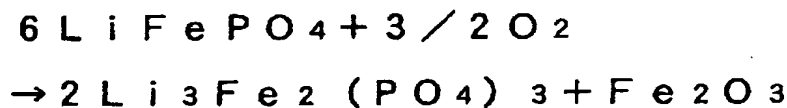
ところで、このようなオリビン構造を有する LiFePO_4 炭素複合体の製造方法として、合成原料としてリン酸リチウム (Li_3PO_4) と、リン酸第一鉄 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、 n は水和数である。)) とを混合し、炭素を添加し、所定の温度、例えば 600°C 程度の温度で焼成する方法が提案されている。

【0011】

しかしながら、 LiFePO_4 中の Fe は、酸化されやすい 2 価の状態にあるため、合成温度である 600°C 程度においては空气中で下記化 1 に示す酸化反応を起こす。通常の雰囲気中、すなわち空气中において焼成すると、化 1 に示す反応式からわかるように 3 価の Fe 化合物等の不純物も生成されるため、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成ができないという問題がある。

【0012】

【化 1】



【0013】

本発明は、従来の実情に鑑みて創案されたものであり、確実に LiFePO_4 炭素複合体を単相合成し、良好な電池特性を実現する正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。また、このようにして製造された LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質として用いることにより、電池容量やサイクル特性といった電池特性に優れる非水電解質電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式

Li_xFePO_4 (ただし、 $0 < x \leq 1$ である。) で表される化合物の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で添加し、上記 Li_xFePO_4 の合成原料として、 Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、 n は水和数である。) とを用い、上記焼成の時点において、焼成雰囲気中の酸素濃度を 1012 ppm (体積) 以下とすることを特徴とする。

【0015】

焼成雰囲気中の酸素濃度を上述のように規定しているので、焼成時における Fe の酸化が防止され、例えば 600℃ において焼成したとしても、 Li_xFePO_4 と炭素材料との複合体の単相合成を確実に行うことが可能となる。なお、ミリングとは粉碎・混合同時に行うことをいう。

【0016】

また、本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、上記正極活物質を製造する際に、一般式 Li_xFePO_4 (ただし、 $0 < x \leq 1$ である。) で表される化合物の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加し、上記 Li_xFePO_4 の合成原料として、 Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、 n は水和数である。) とを用い、上記焼成の時点において、焼成雰囲気中の酸素濃度を 1012 ppm (体積) 以下とすることを特徴とする。

【0017】

焼成雰囲気中の酸素濃度を上述のように規定しているので、焼成時における Fe の酸化が防止され、例えば 600℃ において焼成したとしても、 Li_xFePO_4 と炭素材料との複合体の単相合成を確実に行うことが可能となる。したがって、この複合体を正極活物質とすることにより、電池特性に優れる非水電解質電池が実現される。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【 0 0 1 9 】

本発明を適用して製造される非水電解液電池 1 は、図 1 に示すように、負極 2 と、負極 2 を収容する負極缶 3 と、正極 4 と、正極 4 を収容する正極缶 5 と、正極 4 と負極 2 との間に配されたセパレータ 6 と、絶縁ガスケット 7 とを備え、負極缶 3 及び正極缶 5 内に非水電解液が充填されてなる。

【 0 0 2 0 】

負極 2 は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物質として、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な材料を用いる場合には、負極 2 は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

【 0 0 2 1 】

リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、炭素材料や金属酸化物などの層状化合物を用いることができる。

【 0 0 2 2 】

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【 0 0 2 3 】

負極缶 3 は、負極 2 を収容するものであり、また、非水電解液電池 1 の外部負極となる。

【 0 0 2 4 】

正極 4 は、例えばアルミニウム箔等からなる正極集電体上に、リチウムを電気化学的に放出することが可能であり、且つ吸蔵することも可逆的に可能である正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。

【 0 0 2 5 】

正極活物質としては、詳細な製造方法は後述するが、オリビン構造を有し、一般式 Li_xFePO_4 (式中、 $0 < x \leq 1.0$ である。) で表される化合物と炭素

材料との複合体、即ち LiFePO_4 炭素複合体を用いる。

【0026】

以下、 Li_xFePO_4 として LiFePO_4 を用い、これと炭素材料とからなる複合体を正極活物質として用いる場合について説明する。

【0027】

LiFePO_4 炭素複合体は、 LiFePO_4 粒子の表面に、当該 LiFePO_4 粒子の粒径に比べて極めて小とされる粒径を有する炭素材料の粒子が多数個、付着してなるものである。炭素材料は導電性を有するので、炭素材料と LiFePO_4 とから構成される LiFePO_4 炭素複合体は、例えば LiFePO_4 と比較すると電子伝導性に優れている。すなわち、 LiFePO_4 炭素複合体は、 LiFePO_4 粒子の表面に付着してなる炭素粒子により電子伝導性が向上するので、 LiFePO_4 本来の容量を十分に引き出される。したがって、正極活物質として LiFePO_4 炭素複合体を用いることにより、高容量を有する非水電解液電池 1 を実現できる。

【0028】

LiFePO_4 炭素複合体における単位重量当たりの炭素含有量は、3重量%以上であることが好ましい。 LiFePO_4 炭素複合体における単位重量当たりの炭素含有量が3重量%未満である場合、 LiFePO_4 粒子の表面に付着している炭素粒子の量が十分でないため、電子伝導性向上の効果を十分に得ることができない虞がある。

【0029】

LiFePO_4 炭素複合体を構成する炭素材料としては、ラマン分光法において、グラファイト（以下、Gr と称する。）のラマンスペクトルの波数 $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線に対する波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線の強度面積比 $A(D/G)$ が 0.3 以上であるものを好適に用いることができる。

【0030】

ここで、強度面積比 $A(D/G)$ は、図 2 に示すようにラマン分光法により測定された波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する G ピークと波数 $1340 \sim 1$

360 cm^{-1} に出現するDピークとのバックグラウンドを含まないラマンスペクトル強度面積比 $A(D/G)$ と定義する。また、バックグラウンドを含まないとは、ノイズ部分は含まないことを意味する。

【0031】

上述したように、Grのラマンスペクトルの数あるピークの中に波数 $1570\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ に現れるGピークと波数 $1340\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ に現れるDピークと呼ばれる2つのピークが観察される。このうち、Dピークは、本来Gピーク由来のピークではなく、構造が歪んで構造の対称性が低くなったときに現れるラマン不活性のピークである。それ故、Dピークは、Grの歪んだ構造の尺度となり、DピークとGピークとの強度面積 $A(D/G)$ は、Grのa軸方向結晶子サイズ L_a の逆数と直線的関係を有することが知られている。

【0032】

このような炭素材料としては、具体的には、アセチレンブラック等の非晶質系炭素材料を好ましく用いることができる。

【0033】

また、上述したような強度面積比 $A(D/G)$ が0.3以上である炭素材料は、例えば粉砕器で粉砕する等の処理を施すことで得ることができる。そして、粉砕時間を制御することにより、容易に任意の $A(D/G)$ を有する炭素材料を得ることができる。

【0034】

例えば、晶質炭素材である黒鉛は、遊星型ボールミル等の強力な粉砕器を用いて粉砕することで構造が容易に破壊されて非晶質化が進み、それにしただって強度面積比 $A(D/G)$ は増大する。つまり、粉砕器の運転時間を制御することによって任意の $A(D/G)$ 、すなわち0.3以上である炭素材料を容易に得ることが可能となる。したがって、粉砕を施すことにより、炭素材料として晶質炭素系材料等も好ましく用いることができる。

【0035】

また、 LiFePO_4 炭素複合体の粉体密度は、 2.2 g/cm^3 以上であることが好ましい。 LiFePO_4 炭素複合体は、その粉体密度が 2.2 g/cm^3 以

上となる程度に合成原料に対してミリングが施されると、十分に微小化されたものとなる。したがって、正極活物質の充填率が向上し、高容量を有する非水電解液電池1を実現できる。また、 LiFePO_4 炭素複合体は、上記粉体密度を満たすように微小化されているので、その比表面積は増大しているといえる。つまり、 LiFePO_4 と炭素材料との接触面積を十二分に確保することができ、電子伝導性を向上させることが可能となる。

【0036】

LiFePO_4 炭素複合体の粉体密度が 2.2 g/cm^3 未満である場合、 LiFePO_4 炭素複合体は十分に圧縮されてないため、正極4における活物質充填率の向上が図れない虞がある。

【0037】

また、 LiFePO_4 炭素複合体のブルナウアーエメットテラー（以下、BETと称する。）比表面積は、 $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。 LiFePO_4 炭素複合体のBET比表面積を $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすると、単位重量当たりにおける LiFePO_4 の比表面積を十分に大きいものとしてすることができ、 LiFePO_4 と炭素材料との接触面積を大きくすることができる。したがって、正極活物質の電子伝導性を確実に向上させることができる。

【0038】

さらに、 LiFePO_4 炭素複合体の一次粒径は、 $3.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 LiFePO_4 炭素複合体の一次粒径を $3.1 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、単位重量当たりにおける LiFePO_4 の比表面積を十分に大きいものとしてことができ、 LiFePO_4 と炭素材料との接触面積を大きくすることができる。したがって、正極活物質の電子伝導性を確実に向上させることができる。

【0039】

正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0040】

正極缶 5 は、正極 4 を収容するものであり、また、非水電解液電池 1 の外部正極となる。

【 0 0 4 1 】

セパレータ 6 は、正極 4 と、負極 2 とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50\ \mu\text{m}$ 以下が適当である。

【 0 0 4 2 】

絶縁ガスケット 7 は、負極缶 3 に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット 7 は、負極缶 3 及び正極缶 5 内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【 0 0 4 3 】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【 0 0 4 4 】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1, 3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 4 5 】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 を使用することが好ましい。

【0046】

なお、本発明を適用した非水電解質電池として、非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質を用いた場合にも適用可能である。ここで、固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、ゲル状電解質等の高分子固体電解質の何れも用いることができる。ここで、無機固体電解質としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。また、高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、その高分子化合物は、ポリ（エチレンオキサイド）や、同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系高分子、アクリレート系高分子等を単独、又は分子中に共重合、又は混合して用いることができる。この場合、例えばゲル状電解質のマトリックスとしては、非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子材料を用いることができる。このような高分子材料としては、例えば、ポリ（ビニリデンフルオロライド）や、ポリ（ビニリデンフルオロライドーCO-ヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキサイド）や、同架橋体などのエーテル系高分子、またポリ（アクリロニトリル）などを用いることができる。そして、これらの中でも特に、酸化還元安定性の観点からフッ素系高分子を用いることが好ましい。

【0047】

上述のように構成される非水電解液電池1の製造方法について、以下に説明する。

【0048】

まず、正極活物質として Li_xFePO_4 と炭素材料との複合体を、以下に示す製造方法に従って合成する。

【0049】

この正極活物質を合成するには、 Li_xFePO_4 の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加する。 Li_xFePO_4 の合成原料としては、 Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ただし、 n は水和数である。）とを用いる。

【0050】

以下、合成原料として、リン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）と、下記に示すようにして合成されるリン酸第一鉄八水和物（ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）とを用い、この合成原料に炭素材料を添加した後に種々の工程を行うことにより、 LiFePO_4 炭素複合体を合成する場合について説明する。

【0051】

まず、 LiFePO_4 の合成原料と炭素材料とを混合して混合物とする混合工程を行う。次いで、混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程を行う。次いで、ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する焼成工程を行う。

【0052】

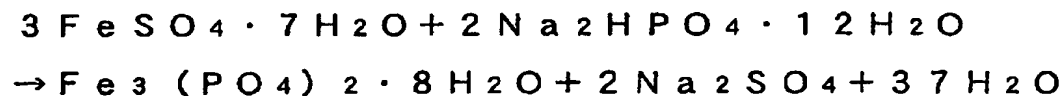
混合工程では、合成原料として、リン酸リチウムとリン酸第一鉄八水和物とを所定比で混合し、さらに炭素材料を添加して混合物とする。

【0053】

合成原料として用いるリン酸第一鉄八水和物は、硫酸鉄七水和物（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）を水に溶かしてなる水溶液に、リン酸水素二ナトリウム一二水和物（ $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）を添加し、所定の時間放置することにより合成される。リン酸第一鉄八水和物の合成反応は、下記化2に示す反応式で表される。

【0054】

【化2】



【 0 0 5 5 】

合成原料であるリン酸第一鉄八水和物には、その合成工程上、ある程度の Fe^{3+} が含まれている。合成原料に Fe^{3+} が残存すると、焼成により 3 価の Fe 化合物が生成されるため、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう。このため、焼成前の合成原料に還元剤を添加し、焼成時に合成原料中に含まれている Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元する必要がある。

【 0 0 5 6 】

しかし、還元剤による Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元能力には限界があり、合成原料中の Fe^{3+} の含有率が多すぎる場合、 Fe^{3+} が還元されきれずに LiFePO_4 炭素複合体中に残存してしまうことがある。

【 0 0 5 7 】

そこで、リン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対する Fe^{3+} の含有率を、61 重量%以下とすることが好ましい。合成原料であるリン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対する Fe^{3+} の含有率を 61 重量%以下とあらかじめ制限することにより、焼成時において Fe^{3+} を残存させることなく、すなわち Fe^{3+} に起因する不純物を生成させることなく、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことができる。

【 0 0 5 8 】

なお、リン酸第一鉄八水和物を生成する際の放置時間が長いほど、生成物中の Fe^{3+} の含有率が多くなるので、放置時間を所定の時間に制御することにより、任意の Fe^{3+} の含有率を有するリン酸第一鉄八水和物を生成させることができる。また、リン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対する Fe^{3+} の含有率は、メスバウア測定法により測定することができる。

【 0 0 5 9 】

また、合成原料に添加される炭素材料は、合成原料のリン酸第一鉄八水和物に含まれる Fe^{2+} が大気中の酸素や焼成等により Fe^{3+} に酸化されたとしても、焼成時に Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元する還元剤として働く。したがって、合成原料に Fe^{3+} が残存していたとしても、不純物の生成が防止され、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が可能となる。さらに、炭素材料は、合成原料に含まれる Fe

$2+$ の Fe^{3+} への酸化を防止する酸化防止剤として働く。すなわち、炭素材料は、焼成前又は焼成時において大気中及び焼成炉内に存在する酸素により、 Fe^{2+} が Fe^{3+} へ酸化されてしまうことを防止する。

【0060】

すなわち、炭素材料は、上述したように正極活物質の電子伝導性を向上させる導電材としての働きをするとともに、還元剤及び酸化防止剤として働く。なお、この炭素材料は、 LiFePO_4 炭素複合体の構成要素となるので、 LiFePO_4 炭素複合体の合成後に除去する必要がない。従って、 LiFePO_4 炭素複合体の製造が効率化される。

【0061】

なお、 LiFePO_4 炭素複合体の単位重量あたりの炭素含有量は、3重量%以上とすることが好ましい。 LiFePO_4 炭素複合体の単位重量あたりの炭素含有量を3重量%以上とすることにより、 LiFePO_4 が本来有する容量及びサイクル特性を十分に引き出すことが可能となる。

【0062】

ミリング工程では、混合工程で得られた混合物に、粉碎・混合同時に行うミリングを施す。本発明におけるミリングとは、ボールミルを用いた強力な粉碎・混合をいう。また、ボールミルとしては、例えば遊星型ボールミル、シェイカー型ボールミル、メカノフュージョン等を好適に用いることができる。

【0063】

混合工程で得られた混合物にミリングを施すことにより、合成原料及び炭素材料を均一に混合することができる。また、ミリングを施すことにより合成原料を微細化すると、合成原料の比表面積を増大させることができる。したがって、原料同士の接触点が増大し、引き続く焼成工程における合成反応を速やかに進行することが可能となる。

【0064】

合成原料を含有する混合物にミリングを施すことにより、粒子径 $3\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の粒度分布が体積基準の積算頻度にして22%以下とすることが好ましい。合成原料の粒度分布を上記範囲とすることにより、合成原料は、表面積として、

合成反応に十分な表面活性を得ることができる広さを有するものとなる。したがって、焼成温度が例えば600℃という合成原料の融点以下という低い温度であっても、反応効率が良好であり、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことができる。

【0065】

また、 LiFePO_4 炭素複合体の粉体密度が 2.2 g/cm^3 以上となるように、ミリングを施すことが好ましい。上記粉体密度となるように合成原料を微小化することにより、 LiFePO_4 の比表面積を大きくすることができる。これにより、 LiFePO_4 と炭素材料との接触面積を大きくすることができ、正極活物質の電子伝導性を向上させることが可能となる。

【0066】

焼成工程では、ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する。混合物を焼成することにより、リン酸リチウムとリン酸第一鉄八水和物とを反応させ、 LiFePO_4 を合成する。

【0067】

LiFePO_4 の合成反応は、下記化3に示す反応式で表される。なお、下記化に示す反応式においては、 Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ただし、 n は水和数である。）とを反応させた場合を示す。

【0068】

【化3】



（ただし、 n は水和数であり、無水物のとき $n=0$ である。）



【0069】

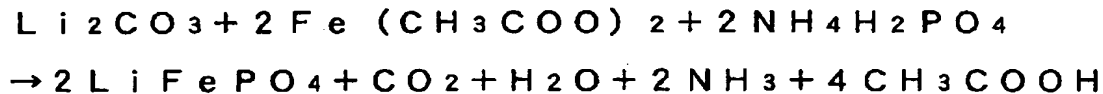
上記化3に示す反応式から明らかなように、合成原料として $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ を用いた場合、副生成物が生じない。また、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合、副生成物として無毒である水のみが生じる。

【0070】

ところで、従来は合成原料として炭酸リチウム、リン酸二水素アンモニウム及び酢酸鉄（II）を所定比で混合し、焼成し、下記化4に示す反応によって LiFePO_4 を合成していた。

【0071】

【化4】



【0072】

上記化4に示す反応式から明らかなように、従来の LiFePO_4 の合成方法では、焼成時に有毒なアンモニアや酢酸等の副生成物が生じていた。このため、これら有毒な副生成物を処理するための大規模な集気装置等の設備が必要となり、製造コスト上昇の原因となっていた。また、これらの副生成物が大量に生じるため、 LiFePO_4 の収率が低下していた。

【0073】

本発明においては、合成原料として Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ただし、 n は水和数である。）とを用いているので、有毒な副生成物が生じることなく、目的物質である LiFePO_4 を得られる。言い換えると、従来の製造方法に比べて、焼成時における安全性が著しく向上する。また、従来では有毒な副生成物を処理するために大規模な処理設備が必要だったが、本発明の製造方法では、副生成物が無毒である水なので、処理工程を大幅に簡略化でき、処理設備を縮小できる。したがって、従来の副生成物であるアンモニア等を処理する際に比べて、製造コストを大幅に削減することができる。さらにまた、上記化3に示す反応式から明らかなように、副生成物の生成が少量であるので、 LiFePO_4 の収率を大幅に向上させることができる。

【0074】

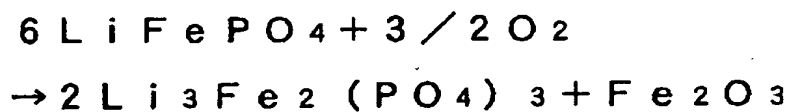
混合物の焼成を行う際の焼成温度は、上記の合成方法により400℃～900℃とすることが可能であるが、電池性能を考慮すると、600℃程度とすることが好ましい。焼成温度が400℃未満であると、化学反応及び結晶化が十分に進まず、合成原料である Li_3PO_4 等の不純物相が存在し、均一な LiFePO_4 を得られない虞がある。一方、焼成温度が900℃を上回ると、結晶化が過剰に進行して LiFePO_4 の粒子が大きくなり、 LiFePO_4 と炭素材料との接触面積が減少し、電子伝導性が下がるため、十分な放電容量を得られない虞がある。

【0075】

焼成時において、合成された LiFePO_4 炭素複合体中のFeは2価の状態である。このため、合成温度である600℃程度の温度においては、 LiFePO_4 炭素複合体中のFeは、焼成雰囲気中の酸素によって下記化5に示す反応式により Fe^{3+} にすみやかに酸化されてしまう。これに起因して、3価のFe化合物等の不純物が生成され、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう。

【0076】

【化5】



【0077】

そこで、焼成雰囲気として窒素、アルゴン等の不活性ガス又は水素や一酸化炭素等の還元性ガスを用いるとともに、焼成雰囲気中の酸素濃度を、 LiFePO_4 炭素複合体中のFeが酸化されない範囲、すなわち1012ppm（体積）以下と規定する。焼成雰囲気中の酸素濃度を、1012ppm（体積）以下と規定することにより、600℃程度の合成温度においてもFeの酸化を防止し、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことが可能となる。

【0078】

焼成雰囲気中の酸素濃度が、1 0 1 2 p p m（体積）よりも高い場合には、焼成雰囲気中の酸素量が多すぎるため、 LiFePO_4 炭素複合体中のFeが Fe^{3+} に酸化されてしまい、これに起因して不純物が生成してしまうため、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう。

【0079】

焼成後の LiFePO_4 炭素複合体の取り出しについては、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体の取り出し温度、すなわち LiFePO_4 炭素複合体を大気中に暴露する際の LiFePO_4 炭素複合体の温度は305℃以下とすることが好ましい。また、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体の取り出し温度を204℃以下とすることがより好ましい。 LiFePO_4 炭素複合体の取り出し温度を305℃以下とすることにより、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化され、不純物が生成されることを防止できる。

【0080】

焼成後に LiFePO_4 炭素複合体を十分に冷却しない状態で取り出した場合、 LiFePO_4 炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化され、不純物が生成される虞がある。しかしながら、あまり低い温度まで LiFePO_4 炭素複合体を冷却したのでは、作業効率の低下を招く虞がある。

【0081】

したがって、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体の取り出し温度を305℃以下とすることにより、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化されて不純物が生成されることを防止するとともに、作業効率も維持することが可能となり、電池特性として好ましい特性を有する LiFePO_4 炭素複合体を効率よく合成することができる。

【0082】

なお、焼成後の LiFePO_4 炭素複合体の冷却は焼成炉内で行うが、このときの冷却方法は、自然冷却でも良く、また、強制冷却でも良い。ただし、冷却時間の短縮、すなわち、作業効率を考慮した場合には、強制冷却することが好ましい。そして、強制冷却する場合には、焼成炉内を上述した酸素濃度、すなわち1 0 1 2 p p m（体積）以下とするように酸素と不活性ガスとの混合ガス、又は不

活性ガスのみを焼成炉内に供給すれば良い。

【0083】

上記においては、炭素材料の添加をミリングを施す前に行っているが、炭素材料の添加は、ミリング後または焼成後に行うことも可能である。

【0084】

ただし、炭素材料を焼成後に添加する場合、焼成時の還元効果、及び酸化防止効果を得ることはできず、導電性向上効果のみのために用いるという条件が付く。したがって、炭素材料を焼成後に添加する場合、他の手段により Fe^{3+} の残存を防止することが必要となる。

【0085】

また、炭素材料を焼成後に添加する場合、焼成により合成された生成物は LiFePO_4 炭素複合体ではなく、 LiFePO_4 である。そこで、焼成により合成された LiFePO_4 に炭素材料を添加した後、再度ミリングを施す。ミリングを再度行うことにより、添加した炭素材料は微細化され、 LiFePO_4 の表面に付着しやすくなる。また、ミリングを再度行うことにより、 LiFePO_4 と炭素材料とが十分に混合されるので、微細化された炭素材料を LiFePO_4 の表面に均一に付着させることができる。したがって、焼成後に炭素材料を添加した場合においても、ミリングを施す前に炭素材料を添加した場合と同様の生成物、すなわち LiFePO_4 炭素複合体を得ることが可能であり、また、上述した同様の効果を得ることが可能である。

【0086】

上述のようにして得られた LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質として用いた非水電解液電池 1 は、例えば次のようにして製造される。

【0087】

負極 2 としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極 2 が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをその

まま負極 2 として用いることもできる。

【0088】

正極 4 としては、まず、正極活物質となる LiFePO_4 炭素複合体と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極 4 が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0089】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0090】

そして、負極 2 を負極缶 3 に収容し、正極 4 を正極缶 5 に収容し、負極 2 と正極 4 との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ 6 を配する。負極缶 3 及び正極缶 5 内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット 7 を介して負極缶 3 と正極缶 5 とをかしめて固定することにより、コイン型の非水電解液電池 1 が完成する。

【0091】

以上のようにして製造された LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質とする非水電解液電池 1 は、正極活物質の充填率が高く、電子伝導性に優れたものとなる。したがって、この非水電解液電池 1 は、リチウムイオンのドーピング及び脱ドーピングが良好に行われるため、大容量を有するとともに、 LiFePO_4 が本来有する優れたサイクル特性が十分に引き出されるため、大容量且つサイクル特性に優れる。

【0092】

なお、上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池 1 は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0093】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて説明する。ここでは、本発明の効

果を調べるべく、 LiFePO_4 炭素複合体を合成し、得られた LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質として用いて非水電解質電池を作製し、その特性を評価した。

【0094】

<実施例1>

正極活物質として LiFePO_4 複合体を合成した。この正極活物質の製造方法を以下に示す。

【0095】

まず、 Li_3PO_4 と $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ とを、リチウムと鉄との元素比率が1:1となるように混合し、さらに非晶質系炭素材料であるアセチレンブラック粉末を焼成物全体の10重量%となるように添加して混合物とした。次に、混合物及び直径10mmのアルミナ製ボールを、質量比で混合物:アルミナ製ボール=1:2として直径100mmのアルミナ製ポットに投入し、遊星型ボールミルを用いてこの混合物にミリングを施した。なお、遊星型ボールミルとして、実験用遊星回転ポットミル「LA- PO_4 」(伊藤製作所製)を使用し、下記に示す条件としてミリングを施した。

【0096】

遊星型ボールミルミリング条件

公転半径 : 200mm

公転回転数 : 250rpm

自転回転数 : 250rpm

運転時間 : 10h

次に、ミリングを施した混合物をセラミックるつぽに入れ、窒素雰囲気中の電気炉にて600℃の温度で5時間焼成することにより LiFePO_4 炭素複合体を得た。

【0097】

なお、この焼成は、以下のようにして行った。

【0098】

まず、空気と高純度窒素とを任意の比率で混合可能なガス混合装置を備えた雰

囲気ラインと、当該雰囲気ラインと焼成炉との間にジルコニア酸素濃度計を設けた焼成ユニットを用意した。

【 0 0 9 9 】

そして、上記において調製した焼成前原料をセラミックるつぽに入れ、電気炉の焼成炉内の酸素濃度が 3 p p m (体積) となるように空気及び窒素の流入量を調整し、6 0 0 ℃の温度で5時間焼成することにより生成物を得た。

【 0 1 0 0 】

<実施例 2>

焼成を行う際に、電気炉の焼成炉内の酸素濃度を 1 1 p p m (体積) となるように空気及び窒素の流入量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。

【 0 1 0 1 】

<実施例 3>

焼成を行う際に、電気炉の焼成炉内の酸素濃度を 6 7 p p m (体積) となるように空気及び窒素の流入量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。

【 0 1 0 2 】

<実施例 4>

焼成を行う際に、電気炉の焼成炉内の酸素濃度を 1 8 4 p p m (体積) となるように空気及び窒素の流入量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。

【 0 1 0 3 】

<実施例 5>

焼成を行う際に、電気炉の焼成炉内の酸素濃度を 2 9 0 p p m (体積) となるように空気及び窒素の流入量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。

【 0 1 0 4 】

<実施例 6>

焼成を行う際に、電気炉の焼成炉内の酸素濃度を 6 1 2 p p m (体積) となる

ように空気及び窒素の流入量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。

【 0 1 0 5 】

< 実施例 7 >

焼成を行う際に、電気炉の焼成炉内の酸素濃度を 8 6 7 p p m (体積) となるように空気及び窒素の流入量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。

【 0 1 0 6 】

< 実施例 8 >

焼成を行う際に、電気炉の焼成炉内の酸素濃度を 1 0 1 2 p p m (体積) となるように空気及び窒素の流入量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。

【 0 1 0 7 】

< 比較例 1 >

焼成を行う際に、電気炉の焼成炉内の酸素濃度を 1 1 2 9 p p m (体積) となるように空気及び窒素の流入量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。

【 0 1 0 8 】

< 比較例 2 >

焼成を行う際に、電気炉の焼成炉内の酸素濃度を 1 5 6 3 p p m (体積) となるように空気及び窒素の流入量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。

【 0 1 0 9 】

以上のようにして得た生成物に対して X 線回折測定を行った。その結果を焼成炉内の酸素濃度とともに表 1 に示す。なお、表 1 においては、J C P D S - N o . 4 0 1 4 9 9 に記載される粉末 X 線回折線と適合し、且つ他の回折線が確認されないものを LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が行われたものとして○を記した。また、J C P D S - N o . 4 0 1 4 9 9 に記載される粉末 X 線回折線と適合しない、又は適合しても他の回折線が確認されたものは、 LiFePO_4 炭素

複合体の単相合成が行われなかったものとして×を記した。

【0110】

【表1】

	酸素濃度 (ppm)	合成成否
実施例 1	3	○
実施例 2	11	○
実施例 3	67	○
実施例 4	184	○
実施例 5	290	○
実施例 6	612	○
実施例 7	867	○
実施例 8	1012	○
比較例 1	1129	×
比較例 2	1563	×

【0111】

表1より、 LiFePO_4 複合体の合成において、焼成の際の焼成雰囲気酸素濃度が1012ppm（体積）以下である実施例1乃至実施例8では、JCPDS-No. 401499に記載される粉末X線回折線と適合し、且つ他の回折線が確認されておらず、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が行われたことが判る。これは、焼成雰囲気酸素濃度が、Feの酸化反応を生じさせない程度に低い所定の範囲、すなわち1012ppm（体積）以下とされているため、Feの酸化反応が生じることなく、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が確実に行われたためであると考えられる。

【0112】

一方、 LiFePO_4 炭素複合体の合成において、焼成の際の焼成雰囲気酸素濃度が1012ppm（体積）を越えている比較例1及び比較例2では、JCPDS-No. 401499に記載される粉末X線回折線と適合しない、又は適

合しても他の回折線が確認されたため、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が行われなかったことが判る。これは、焼成雰囲気中の酸素濃度が高すぎるためFeの酸化反応が生じることにより不純物が生じてしまい、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が行われなかったためであると考えられる。

【0113】

以上のことより、 LiFePO_4 炭素複合体を合成するに際して、焼成の際の焼成雰囲気中の酸素濃度を1012 ppm（体積）以下とすることにより、焼成温度が600℃の条件においてもFeの酸化反応に起因する不純物の生成を防止し、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実に行うことができるといえる。

【0114】

次に、上述のようにして得られた LiFePO_4 炭素複合体を正極活物質として用いた非水電解質電池を作製した。

【0115】

<実施例9>

まず、正極活物質として実施例1において合成した LiFePO_4 炭素複合体を95重量部と、バインダーとしてフッ素樹脂粉末であるポリ（ビニリデンフルオライド）5重量部とを混合した後、加圧成形して直径15.5 mm、厚み0.1 mmのペレット状の正極とした。

【0116】

次いで、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0117】

次いで、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 LiPF_6 を1 mol/lの濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0118】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、直径20.0 mm、厚み1.6 mmの2016型のコイン型テストセルを作製した。

【0 1 1 9】

＜実施例 1 0＞

正極活物質として実施例 5 で作製した生成物を用いたこと以外は、実施例 9 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0 1 2 0】

＜実施例 1 1＞

正極活物質として実施例 8 で作製した生成物を用いたこと以外は、実施例 9 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0 1 2 1】

＜比較例 3＞

正極活物質として比較例 2 で作製した生成物を用いたこと以外は、実施例 9 と同様にしてコイン型テストセルを作製した。

【0 1 2 2】

以上のようにして作製した実施例 9 乃至実施例 1 1 及び比較例 3 のコイン型テストセルについて、以下のようにして充放電サイクル特性試験を行い、初期放電容量密度及び 5 0 サイクル後の放電容量維持率を求めた。

【0 1 2 3】

＜充放電サイクル特性試験＞

充放電サイクル特性は、充放電を繰り返した後の容量維持率により評価した。

【0 1 2 4】

各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が 4. 2 V になった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を 4. 2 V に保ったまま充電を行った。そして、電流が $0. 0 1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が 2. 0 V まで低下した時点で放電を終了させた。

【0 1 2 5】

以上の工程を 1 サイクルとして、これを 5 0 サイクル行い、1 サイクル目及び 5 0 サイクル目における放電容量を求めた。そして、1 サイクル目の放電容量 (C 1) に対する、5 0 サイクル目の放電容量 (C 2) の比率 ((C 2 / C 1) ×

100) を放電容量維持率として求めた。なお、充電時、放電時ともに常温 (25℃) で行い、このときの電流密度は 0.1 mA/cm^2 とした。その結果を表 2 に示す。

【0126】

【表 2】

	酸素濃度 (ppm)	合成成否	初期放電容量 (mAh/g)	50 サイクル後 容量 (mAh/g)	維持率 (%)
実施例 9	3	○	161	153	95
実施例 10	290	○	160	151	94
実施例 11	1012	○	158	134	85
比較例 3	1563	×	59	33	56

【0127】

表 2 より、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が行われた正極活物質を用いた実施例 9 乃至実施例 11 では、初期放電容量密度、50 サイクル目における放電容量及び放電容量維持率は、ともに良好な値を示しているが、 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成が確実に行われなかった正極活物質を用いた比較例 3 では、初期放電容量密度、50 サイクル目における放電容量及び放電容量維持率は、ともに大幅に減少しており、比較例 3 で作製した生成物が正極活物質として適切でないことが判る。

【0128】

以上のことより、正極活物質として適当な LiFePO_4 炭素複合体を得るためには、 LiFePO_4 炭素複合体を合成するに際して、焼成の際の焼成雰囲気酸素濃度を 1012 ppm (体積) 以下とすることが必要であるといえる。

【0129】

次に、ポリマー電池を作製し、特性を評価した。

【0130】

<実施例 12>

ゲル状電解質を以下に示すようにして作製した。まず、ヘキサフルオロプロピ

レンが 6.9 重量%の割合で共重合されたポリフッ化ビニリデンと、非水電解液と、ジメチルカーボネートとを混合し、攪拌、溶解させ、ゾル状の電解質溶液を調製した。次いで、ゾル状の電解質溶液に、ビニレンカーボネート (VC) を 0.5 重量%の割合で添加してゲル状電解質溶液とした。なお、非水電解液として、エチレンカーボネート (EC) と、プロピレンカーボネート (PC) とを体積比で 6 : 4 の割合で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 0.85 mol/kg の割合で溶解させたものを使用した。

【0131】

次いで、正極を以下に示すようにして作製した。まず、実施例 8 で作製した LiFePO_4 炭素複合体を 95 重量部と、バインダーとしてフッ素樹脂粉末であるポリ (ビニリデンフルオロライド) 5 重量部とを混合した後、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしたものを準備した。次に、このスラリーを厚み $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔に塗布、加熱乾燥後、加圧工程を経て正極塗布箔を作製した。次に、この正極塗布箔の片面にゲル状電解質溶液を塗布後、乾燥して溶剤を除去した後、セルの径に準じて直径 15 mm の円形に打ち抜き、正極電極とした。

【0132】

次いで、負極を以下に示すようにして作製した。まず、黒鉛粉末にバインダーとしてフッ素樹脂粉末を 10 重量%混合し、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしたものを準備した。次に、このスラリーを銅箔に塗布、加熱乾燥後、加圧工程を経てセルの大きさに準じて直径 16.5 mm の円形に打ち抜き、負極電極とした。

【0133】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。そして、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、直径 20 mm 、厚み 1.6 mm の 2016 型のコイン型リチウムポリマー電池を作製した。

【0134】

以上のようにして作製した実施例 12 のポリマー電池について、上記充放電サイクル特性試験を同様に行い、初期放電容量密度及び 30 サイクル後の放電

容量維持率を求めた。その結果を表 2 に示す。

【0 1 3 5】

【表 3】

	酸素濃度 (ppm)	初期放電容量 (mAh/g)	30 サイクル後 の容量維持率(%)
実施例 1 2	1 0 1 2	1 5 8	9 5 . 8

【0 1 3 6】

表 3 から判るように、初期放電容量密度、30 サイクル後の容量維持率ともに良好な値を示している。このことから、本発明に係る製造方法により作製された正極活物質は、非水電解質として非水電解液の代わりにゲル状電解質を用いた場合においても放電容量の向上、サイクル特性の向上という効果を得られることが確認された。

【0 1 3 7】

【発明の効果】

本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式 Li_xFePO_4 (ただし、 $0 < x \leq 1$ である。) で表される化合物の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で添加し、 Li_xFePO_4 の合成原料として、 Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、 n は水和数である。) とを用い、上記焼成の時点において、焼成雰囲気中の酸素濃度を 1 0 1 2 ppm (体積) 以下とするものである。

【0 1 3 8】

以上のような本発明に係る正極活物質の製造方法によれば、焼成時における Fe の酸化が防止され、例えば 600℃ において焼成したとしても、 Li_xFePO_4 と炭素材料との複合体の単相合成が確実に行われるので、優れた電池特性を実現する正極活物質を製造することができる。

【0 1 3 9】

また、本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池の製造方法であって、正極活物質を製造する際に、一般式 Li_xFePO_4 (ただし、 $0 < x \leq 1$ である。) で表される化合物の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で添加し、上記 Li_xFePO_4 の合成原料として、 Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、 n は水和数である。) とを用い、上記焼成の時点において、焼成雰囲気中の酸素濃度を 1012 ppm (体積) 以下とするものである。

【0140】

以上のような本発明に係る非水電解質電池の製造方法によれば、正極活物質として用いる Li_xFePO_4 と炭素材料との複合体の単相合成を確実に行うことができるので、高容量であり、サイクル特性に優れた非水電解質電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を適用した非水電解質電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図2】

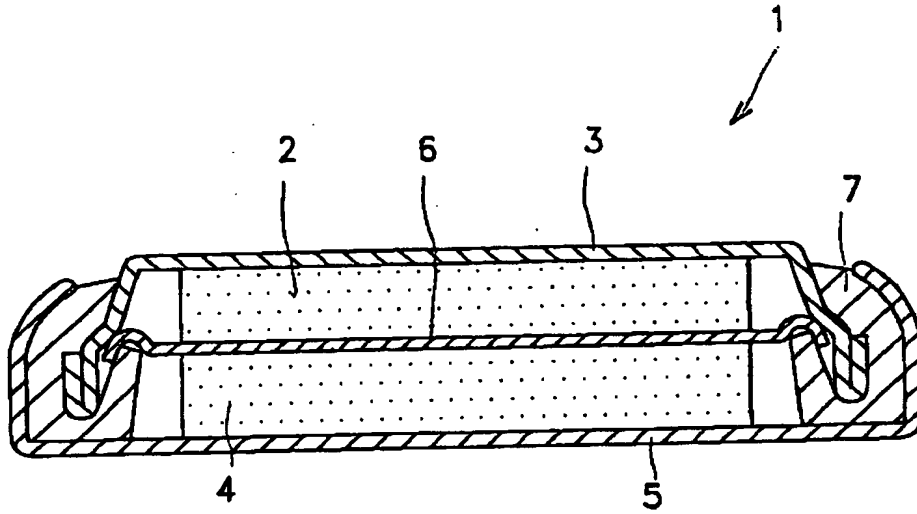
炭素材料のラマンスペクトルピークを示す特性図である。

【符号の説明】

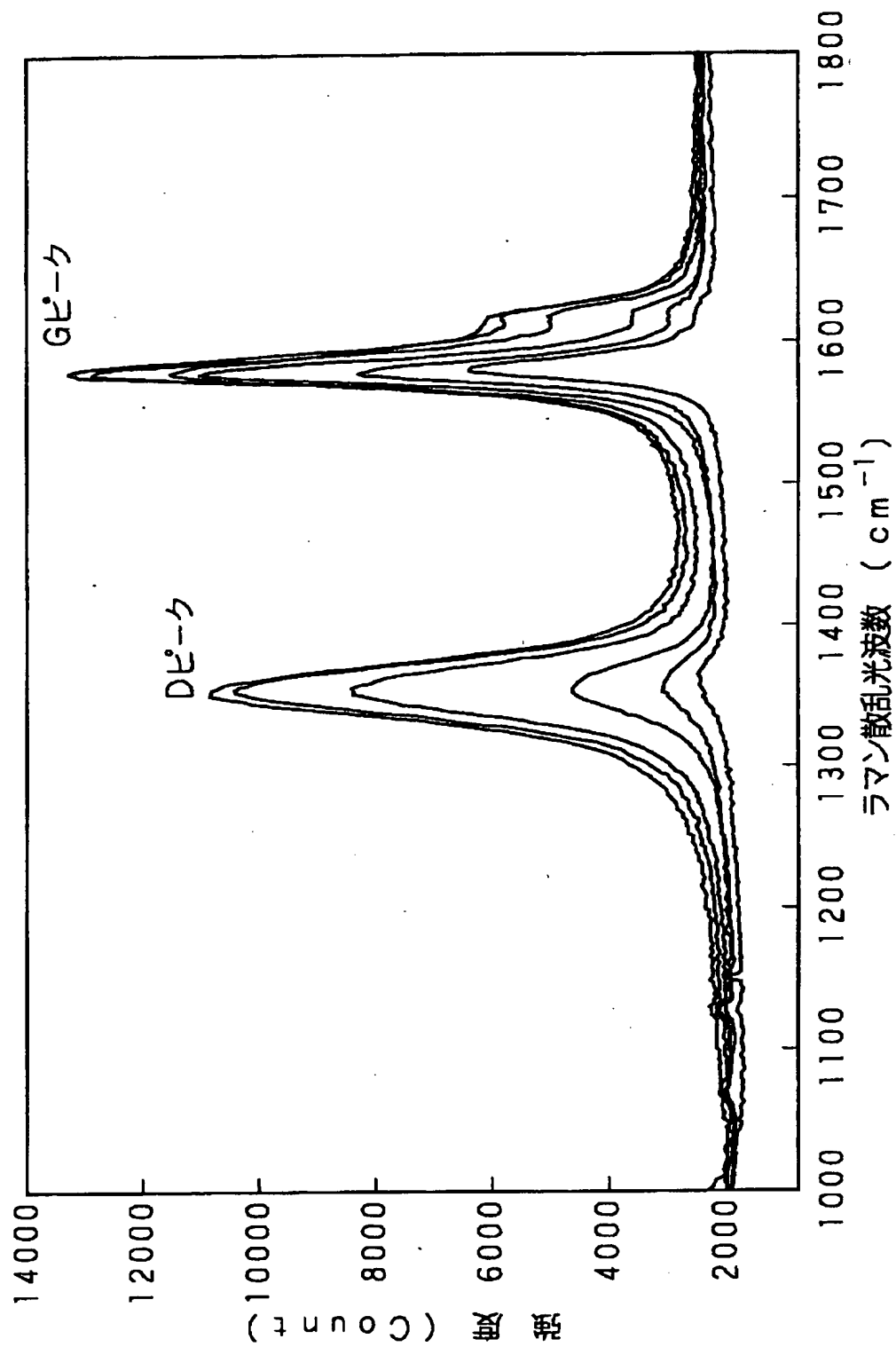
1 非水電解質電池、2 負極、3 負極缶、4 正極、5 正極缶、6 セパレータ、7 絶縁ガスケット

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 LiFePO_4 炭素複合体の単相合成を確実にを行い、優れた電池特性を実現する。

【解決手段】 正極活物質を製造するに際し、一般式 Li_xFePO_4 (ただし、 $0 < x \leq 1$ である。) で表される化合物の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加し、上記 Li_xFePO_4 の合成原料として、 Li_3PO_4 と、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 又はその水和物である $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ただし、 n は水和数である。) とを用い、上記焼成の時点において、焼成雰囲気中の酸素濃度を 1 0 1 2 p p m (体積) 以下とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社